

7/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015510259

WPI Acc No: 2003-572406/ 200354

XRAM Acc No: C03-154778

Polycarbonate group flame retardant resin composition used for household articles, contains preset amount of polycarbonate resin, polyorgano siloxane containing graft copolymers, fluororesin, antioxidant and silicon

Patent Assignee: KANEKA CORP (KANF)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2003012910	A	20030115	JP 2001194654	A	20010627	200354 B

Priority Applications (No Type Date): JP 2001194654 A 20010627

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2003012910	A	12	C08L-069/00	

Abstract (Basic): JP 2003012910 A

NOVELTY - A polycarbonate group flame retardant resin composition contains polycarbonate resin (in weight parts) (100), polyorgano siloxane (POS) (1-4.5), fluororesin (0.05-1) and anti-oxidant (0-2). The composition contains 0.3-1.5 wt.% of silicon with respect to 100 wt.% of the resin composition. POS contains graft copolymers obtained by polymerizing vinylic monomer in presence of POS particle.

USE - Used for electric-electronic components, office automation apparatus, household articles, desktop computers, note type computers, printers, copiers, FAX machines, mobile telephones, video recorders, chassis components, motor vehicle components and building materials.

ADVANTAGE - The polycarbonate resin composition has excellent flame retardant property, impact strength and moldability.

pp; 12 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Composition: The graft copolymer is obtained by polymerizing 60-10 wt.% of vinylic monomers in the presence of 40-90 wt.% of polyorgano siloxane particles. Preferred Monomer: The vinylic monomer is chosen from aromatic vinyl monomer, vinyl cyanide monomer, (meth)acrylic acid ester group monomer and carboxy-containing vinylic monomer. The POS particle is latex-like. Preferred Properties: The POS particle has average particle diameter of 0.008-0.6 μ m and coefficient of variation of 10-70%. The vinylic monomer has solubility of 9.15-10.15 (cal/cm³)^{1/2}.

Title Terms: POLYCARBONATE; GROUP; FLAME; RETARD; RESIN; COMPOSITION; HOUSEHOLD; ARTICLE; CONTAIN; PRESET; AMOUNT; POLYCARBONATE; RESIN; SILOXANE; CONTAIN; GRAFT; COPOLYMER; ANTIOXIDANT; SILICON

Derwent Class: A14; A23; A26

International Patent Class (Main): C08L-069/00

International Patent Class (Additional): C08F-283/12; C08K-005/00;

C08L-069/00; C08L-051-08; C08L-027-12

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-E10; A05-E06A; A06-A00B; A08-D05; A08-F04A; A09-A01

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; P0862 P0839 F41 F44 D01 D63

002 018; ND04; B9999 B4239; Q9999 Q9449 Q8173; Q9999 Q7330-R; Q9999 Q7681-R; Q9999 Q8617-R Q8606; Q9999 Q8651 Q8606; Q9999 Q8775-R; Q9999 Q7501; Q9999 Q8877-R Q8855; Q9999 Q7512; Q9999 Q9234 Q9212; Q9999 Q9289 Q9212; Q9999 Q6826-R; B9999 B4159 B4091 B3838 B3747; B9999 B3623 B3554

003 018; A999 A248-R

004 018; A999 A259 A248

005 018; A999 A497 A486

<02>

001 018; G0102-R G0022 D01 D12 D10 D18 D51 D53 H0146; G0022-R D01 D51 D53 F12 H0146; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89 H0146; G0384-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89 H0146; G0022-R D01 D51 D53 D60 F35-R H0146; H0088 H0011; S9999 S1025 S1014; A999 A248-R; A999 A782; S9999 S1456-R; P1445-R F81 Si 4A; H0011-R; P1741 ; P0088

002 018; R07702 G2299 G2266 D01 D23 D22 D31 D37 D40 D46 D50 D77 D88 F81 F86 Si 4A; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D85 F41 F89 H0146; H0088 H0011; S9999 S1025 S1014; A999 A248-R; A999 A782; S9999 S1456-R; H0033 H0011; P0055; L9999 L2528 L2506; L9999 L2744 L2733; L9999 L2391; L9999 L2153-R; L9999 L2017; L9999 L2777; L9999 L2813; M9999 M2017; M9999 M2153-R; M9999 M2777; M9999 M2813; L9999 L2551 L2506; P1456 P1445 F81 F86 D01 D11 D50 D82 Si 4A; P0088

003 018; B9999 B5209 B5185 B4740

004 018; Si 4A; H0157

005 018; D01 D11 D10 D12 D26 D53 D51 D58 D63 D89 F86 F87 F89 F41; H0226

006 018; D01 D11 D10 D12 D26 D53 D51 D58 D63 D89 F86 F87 F89 F41; C999 C215; C999 C306; C999 C328

007 018; R00474 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D76 D89 F48; R01729 G2926 D00 F60 Fe 8B Tr O- 6A S-; R08974 D01 D11 D10 D50 D61 D81 F27 F26 F63 Na 1A O- 6A S-; C999 C099 C088 C000; C999 C293; C999 C340

008 018; D01 D11 D10 D50 D61-R D90 F09 F07 F38 F35 Na 1A; C999 C099 C088 C000; C999 C293; C999 C340

009 018; R05325 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D61 D76 D93 F62 Na 1A; A999 A635 A624 A566

<03>

001 018; R00975 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D69 D82 F- 7A; H0000;

A999 A259 A248; A999 A782; P0511

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-12910
(P2003-12910A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00	4 J 0 0 2
C 0 8 F 283/12		C 0 8 F 283/12	4 J 0 2 6
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
// (C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 51:08	
51:08		27:12	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-194654(P2001-194654)	(71) 出願人	00000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成13年6月27日(2001.6.27)	(72) 発明者	宮武 信雄 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学 工業株式会社高砂工業所内
		(72) 発明者	刀瀬 宏司 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学 工業株式会社高砂工業所内
		(72) 発明者	高木 彰 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学 工業株式会社高砂工業所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート系難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 非ハロゲン系で、且つ、非リン系の難燃剤を用いて、難燃性-耐衝撃性-成形加工性のバランスに優れたポリカーボネート系難燃性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) ポリカーボネート系樹脂100重量部、(B) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体1~4.5重量部、(C) フッ素系樹脂0.05~1重量部、(D) 酸化防止剤0~2重量部を配合し、該全樹脂組成物中のケイ素含有量が0.3~1.5重量%になるように調整する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリカーボネート系樹脂100重量部、(B) ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)の存在下にビニル系単量体(b-2)を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体1~4.5重量部、(C) フッ素系樹脂0.05~1重量部および(D) 酸化防止剤0~2重量部からなる樹脂組成物であって、該樹脂組成物全量100重量%に対してケイ素含有量が0.3~1.5重量%であるポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)の平均粒子径が0.008~0.6μmである請求項1記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 ポリオルガノシロキサン粒子の変動係数が10~70%である請求項1又は2記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体が、ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)40~90重量%の存在下にビニル系単量体(b-2)60~10重量%(合計100重量%)を重合してえられるグラフト共重合体である請求項1または2記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項5】 ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)がラテックス状である請求項1、2または4記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項6】 ビニル系単量体(b-2)が該ビニル系単量体の重合体の溶解度パラメータ9.15~10.15(cal/cm³)^{1/2}である請求項1記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【請求項7】 ビニル系単量体(b-2)が芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体およびカルボキシ基含有ビニル系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項1、2、4または5記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリカーボネート系難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリカーボネート系樹脂は、優れた耐衝撃性、耐熱性、電気的特性などにより、電気・電子部品、OA機器、家庭用品あるいは建築材料として広く用いられている。ポリカーボネート系樹脂は、ポリスチレン系樹脂などに比べると高い難燃性を有しているが、電気・電子部品、OA機器などの分野を中心に、高い難燃性を要求される分野については、そのままでは難燃性が不十分で、各種難燃剤の添加により、その改善が図られている。例えば、有機ハロゲン系化合物や有機リン系化合物の添加が従来広く行なわれている。しかし、有機ハ

ロゲン系化合物や有機リン系化合物の多くは毒性の面で問題があり、特に有機ハロゲン系化合物は、燃焼時に腐食性ガスを発生するという問題があった。このようなことから、近年、非ハロゲン・非リン系難燃剤による難燃化の要求が高まりつつある。

【0003】 非ハロゲン・非リン系難燃剤としては、ポリオルガノシロキサン系化合物(シリコンともいう)の利用が提案されている。たとえば、特開昭54-36365号公報には、モノオルガノポリシロキサンからなるシリコン樹脂をポリカーボネート系樹脂に混練することで難燃性樹脂がえられることが記載されている。

【0004】 最近、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体が、前記シリコン樹脂などより高い難燃性付与効果があるとして、注目されている。たとえば、特開2000-17029号公報には、ポリオルガノシロキサンゴムとポリアルキル(メタ)アクリレートゴムとからなる複合ゴムにビニル系単量体をグラフト重合した複合ゴム系難燃剤をポリカーボネート系樹脂に配合することでポリカーボネート系難燃性樹脂組成物が得られることが記載されている。

【0005】 特開2000-226420号公報には、芳香族基を有するポリオルガノシロキサンとビニル系重合体との複合粒子にビニル系単量体をグラフトしたポリオルガノシロキサン系難燃剤をポリカーボネート系樹脂に配合することでポリカーボネート系難燃性樹脂組成物が得られることが記載されている。

【0006】 特開2000-264935号公報には、0.2μm以下のポリオルガノシロキサン粒子にビニル系単量体をグラフト重合したポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体をポリカーボネート系樹脂に配合することでポリカーボネート系難燃性樹脂組成物が得られることが記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら前記公報記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物では、ポリカーボネート系樹脂100重量部にポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を5重量部以上配合しないと高い難燃性が得られない。このため、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を多量に使用することで難燃性組成物のコストが上昇するとともに、成形加工性なども悪くなるという問題があった。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題について鋭意検討を重ねた結果、ポリカーボネート系樹脂、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体、フッ素系樹脂および酸化防止剤からなる樹脂組成物において、該樹脂組成物中のケイ素含有量を特定量になるようにすれば、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体量が従来よりも少ない量で高い難燃性を発現し、コスト・成形加工性に有利なポリカーボネート系難燃性樹脂

組成物がえられることを見出し本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、(A)ポリカーボネート系樹脂100重量部、(B)ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)の存在下にビニル系単量体(b-2)を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体1~4.5重量部、(C)フッ素系樹脂0.05~1重量部および(D)酸化防止剤0~2重量部からなる樹脂組成物であって、該樹脂組成物全量100重量%に対してケイ素含有量が0.3~1.5重量%であるポリカーボネート系難燃性樹脂組成物(請求項1)、ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)の平均粒子径が0.008~0.6 μ mである請求項1記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物(請求項2)、ポリオルガノシロキサン粒子の変動係数が10~70%である請求項1又は2記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物(請求項3)、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体が、ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)40~90重量%の存在下にビニル系単量体(b-2)60~10重量%(合計100重量%)を重合してえられるグラフト共重合体である請求項1または2記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物(請求項4)、ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)がラテックス状である請求項1、2または4記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物(請求項5)、ビニル系単量体(b-2)が該ビニル系単量体の重合体の溶解度パラメータ $9.15 \sim 10.15$ (cal/cm³)^{1/2}である請求項1記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物(請求項6)及びビニル系単量体(b-2)が芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体およびカルボキシ基含有ビニル系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項1、2、4または5記載のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物(請求項7)に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物は、(A)ポリカーボネート系樹脂100部(重量部、以下同様)、(B)ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)の存在下にビニル系単量体(b-2)を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体1~4.5部、(C)フッ素系樹脂0.05~1部および(D)酸化防止剤0~2部からなる樹脂組成物であって、かつ該樹脂組成物全量100% (重量%、以下同様)に対してケイ素含有量が0.3~1.5%であるものである。

【0011】本発明のポリカーボネート系樹脂(A)は、ポリカーボネートを50%以上、さらには70%以上含んだ混合樹脂組成物を含む前記ポリカーボネート系樹脂(A)の好ましい具体例としては、経済的な面および難燃性-耐衝撃性バランスが良好な点から、ポリカー

ボネート、ポリカーボネート/ポリエチレンテレフタレート混合樹脂およびポリカーボネート/ポリブチレンテレフタレート混合樹脂などのポリカーボネート/ポリエステル混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-スチレン共重合体混合樹脂、ポリカーボネート/ブタジエンゴム-スチレン共重合体(HIPS樹脂)混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-ブタジエンゴム-スチレン共重合体(ABS樹脂)混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-ブタジエンゴム- α -メチルスチレン共重合体混合樹脂、ポリカーボネート/スチレン-ブタジエンゴム-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体(AAS樹脂)混合樹脂などを用いることができる。また、混合樹脂同士をさらに混合して使用してもよい。また、ポリカーボネート樹脂およびポリカーボネートを含んだ混合樹脂に使用されるポリカーボネートの粘度平均分子量は、10000~50000、さらには15000~25000のものが成形加工性の点から好ましい。

【0012】前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(B)は、難燃剤として用いる成分であり、ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)の存在下にビニル系単量体(b-2)を重合して得られる。

【0013】前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(B)に使用される前記ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)は、難燃性の発現の点から、光散乱法または電子顕微鏡観察から求められる平均粒子径が0.008~0.6 μ m、さらには0.008~0.2 μ m、さらには0.01~0.15 μ m、とくには、0.01~0.1 μ mであることが好ましい。該平均粒子径が0.008 μ m未満のものをうることは困難な傾向にあり、0.6 μ mをこえるばあいには、難燃性が悪くなる傾向にある。該ポリオルガノシロキサン粒子の粒子径分布の変動係数(100 \times 標準偏差/平均粒子径)

(%)は、本発明の難燃剤を配合した樹脂組成物の成形体表面外観が良好という点で、好ましくは10~70%、さらには好ましくは20~60%、とくに好ましくは20~50%に制御するのが望ましい。

【0014】なお、本発明における、ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)は、ポリオルガノシロキサンのみからなる粒子だけでなく、他の(共)重合体を5%以下を含んだ変性ポリオルガノシロキサンであってもよい。すなわち、ポリオルガノシロキサン粒子は、粒子中に、たとえば、ポリアクリル酸ブチル、アクリル酸ブチル-スチレン共重合体などを5%以下含有してもよい。

【0015】前記ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)の具体例としては、ポリジメチルシロキサン粒子、ポリメチルフェニルシロキサン粒子、ジメチルシロキサン-ジフェニルシロキサン共重合体粒子などがあげられ

る。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0016】前記ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)は、たとえば、オルガノシロキサンおよび(または)2官能シラン化合物、ビニル系重合性基含有シラン化合物、必要に応じて使用される3官能以上のシラン化合物などからなるポリオルガノシロキサン形成成分を重合することによりうることができる。

【0017】前記オルガノシロキサンおよび(または)2官能シラン化合物は、ポリオルガノシロキサン鎖の主骨格を構成する成分であり、オルガノシロキサンの具体例としては、たとえばヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)、オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)、デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(D6)、テトラデカメチルシクロヘプタシロキサン(D7)、ヘキサデカメチルシクロオクタシロキサン(D8)など、2官能シラン化合物の具体例としては、ジエトキシジメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシラン、トリフルオロプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルメチルジメトキシシランなどがあげられる。これらのなかでは、経済性および難燃性が良好という点からD4またはD3~D7の混合物もしくはD3~D8の混合物を70~100%、さらには80~100%を含み、残りの成分としてはジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどを0~30%、さらには0~20%含むものが好ましく用いられる。

【0018】前記ビニル系重合性基含有シラン化合物は、前記オルガノシロキサン、2官能シラン化合物、3官能以上のシラン化合物などと共重合し、共重合体の側鎖または末端にビニル系重合性基を導入するための成分であり、このビニル系重合性基は後述するビニル系単量体(b-2)から形成されるビニル系(共)重合体と化学結合する際のグラフト活性点として作用する。さらには、ラジカル重合開始剤によってグラフト活性点間をラジカル反応させて架橋結合を形成させることができ架橋剤としても使用できる成分でもある。このときのラジカル重合開始剤は後述のグラフト重合において使用されるものと同じものが使用できる。なお、ラジカル反応によって架橋させたいばあいでも、一部はグラフト活性点として残るのでグラフトは可能である。

【0019】前記ビニル系重合性基含有シラン化合物の具体例としては、たとえば、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロ

イルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどの(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン化合物、p-ビニルフェニルジメトキシメチルシラン、p-ビニルフェニルトリメトキシシランなどのビニルフェニル基含有シラン化合物、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのビニル基含有シラン化合物、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルジメトキシメチルシランなどのメルカプト基含有シラン化合物があげられる。これらのなかでは(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン化合物、ビニル基含有シラン化合物、メルカプト基含有シラン化合物が経済性の点から好ましく用いられる。

【0020】なお、前記ビニル系重合性基含有シラン化合物がトリアルコキシシラン型であるばあいには、次に示す3官能以上のシラン化合物の役割も有する。

【0021】前記3官能以上のシラン化合物は、前記オルガノシロキサン、2官能シラン化合物、ビニル系重合性基含有シラン化合物などと共重合することによりポリオルガノシロキサンに架橋構造を導入してゴム弾性を付与するための成分、すなわちポリオルガノシロキサンの架橋剤として用いられる。具体例としては、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシランなどの4官能、3官能のアルコキシシラン化合物などがあげられる。これらのなかではテトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシランが架橋効率の高さの点から好ましく用いられる。

【0022】前記オルガノシロキサン、2官能シラン化合物、ビニル系重合性基含有シラン化合物、および3官能以上のシラン化合物の重合時の使用割合は、通常、オルガノシロキサンおよび/または2官能シラン化合物(オルガノシロキサンと2官能シラン化合物との割合は、通常重量比で100/0~0/100、さらには100/0~70/30)50~99.9%、さらには60~99%、ビニル系重合性基含有シラン化合物0~40%、さらには0.5~30%、3官能以上のシラン化合物0~50%、さらには0.5~39%であるのが好ましい。なお、ビニル系重合性基含有シラン化合物、3官能以上のシラン化合物は同時に0%になることはなく、いずれかは0.1%以上使用するのが好ましい。

【0023】前記オルガノシロキサンおよび2官能シラン化合物の使用割合があまりにも少なすぎるばあいには、配合して得られた樹脂組成物が脆くなる傾向がある。また、あまりにも多いばあいは、ビニル系重合性基

含有シラン化合物および3官能以上のシラン化合物の量が少なくなりすぎて、これらを使用する効果が発現されにくくなる傾向にある。また、前記ビニル系重合性基含有シラン化合物あるいは前記3官能以上のシラン化合物の割合があまりにも少ないばあいには、難燃性の発現効果が低くなり、また、あまりにも多いばあいには、配合して得られた樹脂組成物が脆くなる傾向がある。

【0024】前記ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)は、たとえば、前記オルガノシロキサンおよび(または)2官能シラン化合物、ビニル系重合性基含有シラン化合物、必要に応じて使用される3官能以上のシラン化合物からなるポリオルガノシロキサン形成成分を乳化重合することにより製造することが好ましい。

【0025】前記乳化重合は、たとえば、前記ポリオルガノシロキサン形成成分および水を乳化剤の存在下で機械的剪断により水中に乳化分散して酸性状態にすることで行なうことができる。このばあい、機械的剪断により数 μm 以上の乳化液滴を調製したばあい、重合後にえられるポリオルガノシロキサン粒子の平均粒子径は使用する乳化剤の量により0.02~0.6 μm の範囲で制御することができる。また、えられる粒子径分布の変動係数(100×標準偏差/平均粒子径)(%)は20~70%を得ることができる。

【0026】また、0.1 μm 以下で粒子径分布の狭いポリオルガノシロキサン粒子を製造するばあい、多段階で重合することが好ましい。たとえば前記ポリオルガノシロキサン形成成分、水および乳化剤を機械的剪断により乳化してえられた、数 μm 以上の乳化液滴からなるエマルジョンの1~20%を先に酸性状態で乳化重合し、えられたポリオルガノシロキサン粒子をシードとしてその存在下で残りのエマルジョンを追加して重合する。このようにしてえられたポリオルガノシロキサン粒子は、乳化剤の量により平均粒子径が0.02~0.1 μm で、かつ粒子径分布の変動係数が10~60%に制御可能である。さらに好ましい方法は、該多段階重合において、ポリオルガノシロキサン粒子のシードの代わりに、後述するグラフト重合時に用いるビニル系単量体(例えばスチレン、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチルなど)を通常の乳化重合法により(共)重合してなるビニル系(共)重合体を用いて同様の多段階重合を行なうと、えられるポリオルガノシロキサン(変性ポリオルガノシロキサン)粒子の平均粒子径は乳化剤量により0.008~0.1 μm でかつ粒子径分布の変動係数が10~50%に制御できる。

【0027】なお、前記数 μm 以上の乳化液滴は、ホミキサーなど高速攪拌機を使用することにより調製することができる。

【0028】前記乳化重合では、酸性状態で乳化能を失わない乳化剤が用いられる。具体例としては、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナ

トリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、(ジ)アルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウムなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのなかで、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、(ジ)アルキルスルホコハク酸ナトリウムがエマルジョンの乳化安定性が比較的高いことから好ましい。さらに、アルキルベンゼンスルホン酸およびアルキルスルホン酸はポリオルガノシロキサン形成成分の重合触媒としても作用するので特に好ましい。

【0029】酸性状態は、系に硫酸や塩酸などの無機酸やアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸を添加することでえられ、pHは生産設備を腐食させないことや適度な重合速度がえられるという点で1~3に調整することが好ましく、さらに1.0~2.5に調整することがより好ましい。

【0030】重合のための加熱は適度な重合速度がえられるという点で60~120℃が好ましく、70~100℃がより好ましい。

【0031】なお、酸性状態下ではポリオルガノシロキサンの骨格を形成しているSi-O-Si結合は切断と生成の平衡状態にあり、この平衡は温度によって変化するので、ポリオルガノシロキサン鎖の安定化のために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液の添加により中和することが好ましい。さらには、該平衡は、低温になるほど生成側により、高分子量または高架橋度のものが生成しやすくなるので、高分子量または高架橋度のものをうるためには、ポリオルガノシロキサン形成成分の重合を60℃以上で行ったあと室温以下に冷却して5~100時間程度保持してから中和することが好ましい。

【0032】かくして、えられるポリオルガノシロキサン粒子は、たとえば、オルガノシロキサンおよび(または)2官能シラン化合物、ビニル系重合性基含有シラン化合物から形成されたばあい、それらは通常ランダムに共重合してビニル系重合性基を有した重合体となる。また、3官能以上のシラン化合物を共重合したばあい、架橋された網目構造を有したものとなる。さらに、後述するグラフト重合時に用いられるようなラジカル重合開始剤によってビニル系重合性基間をラジカル反応により架橋させたばあい、ビニル系重合性基間が化学結合した架橋構造を有し、かつ一部未反応のビニル系重合性基が残存したものとなる。該ポリオルガノシロキサン粒子のトルエン不溶分量(該粒子0.5gをトルエン80mlに室温で24時間浸漬したばあいのトルエン不溶分量)は、難燃効果の点から、95%以下が好ましく、90%

以下がより好ましい。

【0033】前記プロセスでえられたポリオルガノシロキサン粒子にビニル系単量体 (b-2) をグラフト重合させることによりポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる難燃剤がえられる。

【0034】前記難燃剤は、前記ポリオルガノシロキサン粒子にビニル系単量体 (b-2) がグラフトした構造のものであり、そのグラフト率は5~150%、さらには15~120%のものが、難燃性-耐衝撃性のバランスが良好な点から好ましい。

【0035】前記ビニル系単量体 (b-2) は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる難燃剤をうるために使用される成分であるが、さらには該難燃剤を熱可塑性樹脂に配合して難燃化を付与するばあいに、難燃剤と熱可塑性樹脂との相溶性を確保して熱可塑性樹脂に難燃剤を均一に分散させるために使用される成分でもある。このため、ビニル系単量体 (b-2) としては、該ビニル系単量体の重合体の溶解度パラメーターが9.15~10.15 (cal/cm³)^{1/2}、以下、単位省略)、さらには9.17~10.10、とくには9.20~10.05であるように選ばれることが好ましい。溶解度パラメーターが前記範囲から外れると難燃性が低下する傾向にある。

【0036】なお、溶解度パラメーターは、John Wiley & Son社出版「ポリマーハンドブック」1999年、第4版、セクションVII第682~685頁)に記載のグループ寄与法でSmallのグループパラメーターを用いて算出した値である。たとえば、ポリメタクリル酸メチル (繰返単位分子量100g/mol、密度=1.19g/cm³として (以下、単位省略)) 9.25、ポリアクリル酸ブチル (同128、1.06として) 8.97、ポリメタクリル酸ブチル (同142、1.06として) 9.47、ポリスチレン (同104、1.05として) 9.03、ポリアクリロニトリル (同53、1.18として) 12.71である。なお、各重合体の密度は、VCH社出版の「ウルマンズ エンサイクロペディア オブ インダストリアル ケミストリー (ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY)」1992年、第A21巻、第169頁記載の値を用いた。また、共重合体の溶解度パラメーター δ_c は、重量分率5%未満の場合は主成分の値を用い、重量分率5%以上の場合では重量分率で加成性が成立するとした。すなわち、m種類のビニル系単量体からなる共重合体を構成する個々のビニル系単量体の単独重合体の溶解度パラメーター δ_n とその重量分率 W_n とから式(1)により算出できる。

【0037】

【数1】

$$\delta_c = \frac{\sum_{n=1}^{n=m} \delta_n W_n}{\sum_{n=1}^{n=m} W_n}$$

たとえば、スチレン75%とアクリロニトリル25%からなる共重合体の溶解度パラメーターは、ポリスチレンの溶解度パラメーター9.03、とポリアクリロニトリルの溶解度パラメーター12.71を用いて式(1)に代入して9.95の値がえられる。

【0038】また、ビニル系単量体を2段階以上で、かつ各段階においてビニル系単量体の種類を変えて重合してえられるビニル系重合体の溶解度パラメーター δ_s は、最終的にえられたビニル系重合体の全重量を各段階でえられたビニル系重合体の重量で割った値、すなわち重量分率で加成性が成立するとした。すなわち、q段階で重合し、各段階でえられた重合体の溶解度パラメーター δ_i とその重量分率 W_i とから式(2)により算出できる。

【0039】

【数2】

$$\delta_s = \frac{\sum_{i=1}^{i=q} \delta_i W_i}{\sum_{i=1}^{i=q} W_i}$$

たとえば、2段階で重合し、1段階目にスチレン75%とアクリロニトリル25%からなる共重合体が50部えられ、2段階目にメタクリル酸メチルの重合体が50部えられたとすると、この2段階の重合でえられた重合体の溶解度パラメーターは、スチレン(75%) - アクリロニトリル(25%) 共重合体の溶解度パラメーター9.95とポリメタクリル酸メチルの溶解度パラメーター9.25を用いて式(2)に代入して9.60の値がえられる。

【0040】ビニル系単量体 (b-2) の使用量は、前記ポリオルガノシロキサン粒子 (b-1) 40~90%、さらには50~80%、とくには50~75%に対して合計量が100%になるように、60~10%、さらには50~20%、とくには50~25%であることが好ましい。

【0041】前記ビニル系単量体 (b-2) の使用量が多すぎるばあい、少なすぎるばあい、いずれも、難燃性が十分発現しなくなる傾向にある。

【0042】前記ビニル系単量体 (b-2) としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、パラブチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアニ化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロ

キシエチルなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体、イタコン酸、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸などのカルボキシル基含有ビニル系単量体などがあげられる。これらは、前述したように重合体の溶解度パラメーターが前記記載の範囲に入る限り、単独で用いてもよく2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0043】前記グラフト重合は、通常のシード乳化重合が適用でき、ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)のラテックス中で前記ビニル系単量体(b-2)のラジカル重合を行なえばよい。また、ビニル系単量体(b-2)は、1段階で重合させてもよく2段階以上で重合させてもよい。

【0044】前記ラジカル重合としては、ラジカル重合開始剤を熱分解することにより反応を進行させる方法でも、また、還元剤を使用するレドックス系での反応などとくに限定なく行なうことができる。

【0045】ラジカル重合開始剤の具体例としては、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルパーオキシラウレート、ラウロイルパーオキシド、コハク酸パーオキシド、シクロヘキサンノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシドなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物などがあげられる。このうち、反応性の高さから有機過酸化物または無機過酸化物が特に好ましい。

【0046】また、前記レドックス系で使用される還元剤としては硫酸第一鉄/グルコース/ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄/デキストロース/ピロリン酸ナトリウム、または硫酸第一鉄/ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート/エチレンジアミン酢酸塩などの混合物などがあげられる。

【0047】前記ラジカル重合開始剤の使用量は、用いられるポリオルガノシロキサン粒子(b-1)100部に対して、通常、0.005~20部、さらには0.01~10部であり、とくには0.03~5部であるのが好ましい。前記ラジカル重合開始剤の量が0.005部未満のばあいには反応速度が低く、生産効率がわるくなる傾向があり、20部をこえると反応中の発熱が大きくなり生産が難しくなる傾向がある。

【0048】また、ラジカル重合の際に要すれば連鎖移動剤も使用できる。該連鎖移動剤は通常の乳化重合で用いられているものであればよく、とくに限定はされない。

【0049】前記連鎖移動剤の具体例としては、t-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン

などがあげられる。

【0050】連鎖移動剤は任意成分であるが、使用するばあいの使用量は、ビニル系単量体(b-2)100部に対して0.01~5部であることが好ましい。前記連鎖移動剤の量が0.01部未満のばあいには用いた効果がえられず、5部をこえると重合速度が遅くなり生産効率が低くなる傾向がある。

【0051】また、重合時の反応温度は、通常30~120℃であるのが好ましい。

【0052】前記重合では、ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)がビニル系重合性基を含有するばあいにはビニル系単量体(b-2)がラジカル重合開始剤によって重合する際に、ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)のビニル系重合性基と反応することにより、グラフトが形成される。ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)にビニル重合性基が存在しないばあい、特定のラジカル開始剤、たとえばt-ブチルパーオキシラウレートなどを用いれば、ケイ素原子に結合したメチル基などの有機基から水素を引く抜き、生成したラジカルによってビニル系単量体(b-2)が重合しグラフトが形成される。

【0053】また、ビニル系単量体(b-2)のうちの0.1~10%、好ましくは0.5~5%をビニル系重合性基含有シラン化合物を用いて重合し、pH5以下の酸性状態下で再分配反応させてもグラフトが生成する。これは、酸性状態ではポリオルガノシロキサンの主骨格のSi-O-Si結合は、切断と生成の平衡状態にあるので、この平衡状態でビニル系単量体とビニル系重合性基含有シラン化合物を共重合すると、重合によって生成中あるいは生成したビニル系共重合体の側鎖のシランがポリオルガノシロキサン鎖と反応してグラフトが生成するのである。該ビニル系重合性基含有シラン化合物は、ポリオルガノシロキサン粒子(b-1)の製造時に必要であれば使用されるものと同じものでよく、該ビニル系重合性基含有シラン化合物の量が0.1%未満のばあいには、ビニル系単量体(b-2)のグラフトする割合が低下し、10%をこえるばあいには、ラテックスの安定性が低くなる傾向にある。

【0054】なお、ポリオルガノシロキサン粒子の存在下でのビニル系単量体(b-2)の重合では、グラフト共重合体の枝にあたる部分(ここでは、ビニル系単量体(b-2)の重合体)が幹成分(ここではポリオルガノシロキサン粒子(b-1))にグラフトせずに枝成分だけで単独に重合してえられるいわゆるフリーポリマーも副生し、グラフト共重合体とフリーポリマーの混合物としてえられるが、本発明においてはこの両者を併せてグラフト共重合体という。

【0055】乳化重合によってえられたグラフト共重合体からなる難燃剤は、ラテックスのまま使用してもよいが、適用範囲が広いことから、ラテックスからポリマー

を分離して粉体として使用することが好ましい。ポリマーを分離する方法としては、通常の方法、たとえばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩を添加することによりラテックスを凝固、分離、水洗、脱水し、乾燥する方法があげられる。また、スプレー乾燥法も使用できる。

【0056】かくして難燃剤として使用されるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(B)は得られる。

【0057】前記フッ素系樹脂(C)は、フッ素原子を有する重合体樹脂であり、燃焼時の滴下防止剤として使用される成分である。滴下防止効果が大きい点で好ましい具体例としては、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロエチレン共重合体などのフッ素化ポリオレフィン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂などをあげることができる。さらに、フッ素化ポリオレフィン樹脂が好ましく、とくに平均粒子径が700 μ m以下のフッ素化ポリオレフィン樹脂が好ましい。ここでいう平均粒子径とフッ素化ポリオレフィン樹脂の一次粒子が凝集して形成される二次粒子の平均粒子径をいう。さらにフッ素化ポリオレフィン樹脂で好ましくは、密度と嵩密度の比(密度/嵩密度)が6.0以下のフッ素化ポリオレフィン樹脂である。ここでいう密度と嵩密度とはJIS-K6891に記載されている方法にて測定したものである。フッ素系樹脂(C)は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0058】前記酸化防止剤(D)は、本発明においては、成形時の樹脂の酸化分解を抑制することを目的とするだけでなく、難燃性を向上させることも目的とする成分である。酸化防止剤は、通常成形時に使用されるものであれば、特に限定されない。具体例としては、トリス[N-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)]イソシアヌレート(旭電化株式会社製、アデカスタブAO-20など)、テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガノックス1010など)、ブチリデン-1,1-ビス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)(旭電化株式会社製、アデカスタブAO-40など)、1,1,3-トリ(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン(吉富ファインケミカル株式会社製、ヨシノックス930など)などのフェノール系酸化防止剤、ビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールホスファイト(旭電化株式会社製、アデカスタブPEP-36など)、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト(旭電化株式会社製、アデカスタブ2112など)、2,2-メチレンビ

ス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト(旭電化株式会社製、アデカスタブHP-10など)などのリン系酸化防止剤、ジラウリル3,3'-チオ-ジプロピオネート(吉富ファインケミカル株式会社製、ヨシノックスDLTP)、ジミリスチル3,3'-チオ-ジプロピオネート(吉富ファインケミカル株式会社製、ヨシノックスDMTP)などのイオウ系酸化防止剤などがあげられる。

【0059】本発明のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物は、前記ポリカーボネート系樹脂(A)100部に対して、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(B)1~4.5部、好ましくは2~3部、フッ素系樹脂(C)0.05~1部、好ましくは0.1~0.5部、酸化防止剤(D)0~2部、好ましくは0.1~1部を配合することにより得られる。但し、組成物全量100%に対して、ケイ素含有量が0.3~1.5%、好ましくは0.7~1.4%になるようにポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の組成を調整する必要がある。ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(B)の使用量が少なすぎると、組成物中のケイ素含有量が少なくなりすぎ難燃性が低下する傾向にあり、また多すぎると組成物中のケイ素含有量が多くなりすぎ、成形加工性が悪くなる傾向にあるばかりでなく、コストアップにつながり市場での価値が低くなる傾向にある。なお、ケイ素含有量の分析的な確認は元素分析法により行なうことができる。また、フッ素系樹脂(C)の使用量が少なすぎると難燃性が低下する傾向にあり、多すぎると成形体の表面が荒れやすくなる傾向にある。また、酸化防止剤(D)の使用量が少なすぎると難燃性の向上作用が小さくなり、多すぎると成形性が低下する傾向にある。

【0060】本発明のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物を製造するための方法は、特に限定はなく、通常の方法が使用できる。たとえば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、ロール、押出機、ニーダーなどで混合する方法があげられる。

【0061】このとき、通常使用される配合剤、すなわち可塑剤、安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、顔料、ガラス繊維、充填剤、高分子加工助剤、高分子滑剤、耐衝撃性改良剤などを配合することができる。高分子加工助剤の好ましい具体例は、メタクリル酸メチル-アクリル酸ブチル共重合体などのメタクリレート系(共)重合体があげられ、耐衝撃性改良剤の好ましい具体例は、ブタジエンゴム系耐衝撃性改良剤(MBS樹脂)、アクリル酸ブチルゴム系耐衝撃性改良剤、アクリル酸ブチルゴム/シリコーンゴムの複合ゴム系耐衝撃性改良剤などがあげられる。また、他の難燃剤も併用してもよい。たとえば、併用する難燃剤の好ましい具体例は、トリフェニルホスフェート、縮合リン酸エステル、安定化赤リンなどのリン系化合物、シアヌル酸、シアヌル酸メラミンなどのト

リアジン系化合物、酸化ホウ素、ホウ酸亜鉛などのホウ素系化合物などがあげられる。これらの配合剤の好ましい使用量は、効果－コストのバランスの点から熱可塑性樹脂100部に対して、0.1～20部、さらには0.2～10部、とくには0.3～5部である。

【0062】えられたポリカーボネート系難燃性樹脂組成物の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、すなわち、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などを適用することができる。

【0063】本発明のポリカーボネート系難燃性樹脂組成物から得られる成形品の用途としては、特に限定されないが、たとえば、デスクトップ型コンピューター、ノート型コンピューター、タワー型コンピューター、サーバー型コンピューター、プリンター、コピー機、FAX機、携帯電話、PHS、TV、ビデオデッキ等の各種OA／情報／家電機器のハウジングおよびシャーシー部品、各種建材部材および各種自動車部材などの難燃性が必要となる用途があげられる。

【0064】

【実施例】本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。

【0065】なお、以下の実施例および比較例における測定および試験はつぎのように行った。

〔重合転化率〕ラテックスを120℃の熱風乾燥器で1時間乾燥して固形成分量を求めて、 $100 \times \text{固形成分量} / \text{仕込み単量体量} (\%)$ で算出した。

〔トルエン不溶分量〕ラテックスから乾燥させてえられたポリオルガノシロキサン粒子の固体0.5gを室温にてトルエン80mlに24時間浸漬し、12000rpmにて60分間遠心分離してポリオルガノシロキサン粒子のトルエン不溶分の重量分率(%)を測定した。

〔グラフト率〕グラフト共重合体1gを室温にてアセト

成分	量(部)
純水	251
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)	0.5
オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)	100
γ-アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン	5

このエマルジョンを攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに一括して仕込んだ。系を攪拌しながら、10%ドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)水溶液1部(固形分)を添加し、80℃に約40分かけて昇温後、80℃で6時間反応させた。その後、25℃に冷却して、20時間放置後、系のpHを水酸化ナトリウムで6.8に戻して重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子(S-1)を含む

成分	量(部)
純水	189
SDBS	1.2

ン80mlに48時間浸漬し、12000rpmにて60分間遠心分離して求めたグラフト共重合体の不溶分量(w)を求め、次式によりグラフト率を算出した。

【0066】グラフト率(%) = $100 \times \{ (w-1 \times \text{グラフト共重合体中のポリオルガノシロキサン成分分率}) / (1 \times \text{グラフト共重合体中のポリオルガノシロキサン成分分率}) \}$

〔平均粒子径〕ポリオルガノシロキサン粒子およびグラフト共重合体の平均粒子径をラテックスの状態で測定した。測定装置として、リード&ノースラップインスツルメント(LEED&NORTHROP INSTRUMENTS)社製のMICROTRAC UPAを用いて、光散乱法により数平均粒子径(μm)および粒子径分布の変動係数($100 \times \text{標準偏差} / \text{数平均粒子径} (\%)$)を測定した。

〔ケイ素含有量〕仕込みおよび重合転化率から、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体中のケイ素含有量を求め、これと配合組成割合から、組成物中のケイ素含有量を求めた。

〔耐衝撃性〕ASTM D-256に準じて、ノッチつき1/8インチバーを用いて23℃でのアイゾット試験により評価した。

〔難燃性〕UL94 V試験に準拠した垂直燃焼試験法にて、5サンプルの総燃焼時間を測定して評価した。

〔成形加工性〕メルトフローインデックスを260℃、5kg/cm²荷重で測定し、次の基準で判定した。良い：○、少し悪い：△、悪い：×

(参考例1) ポリオルガノシロキサン粒子(S-1)の製造

次の成分からなる混合液をホモミキサーにより10000rpmで5分間攪拌してエマルジョンを調製した。

【0067】

ラテックスをえた。重合転化率、ポリオルガノシロキサン粒子のラテックスの平均粒子径およびトルエン不溶分量を測定し、結果を表1に示す。

【0068】(参考例2) ポリオルガノシロキサン粒子(S-2)の製造

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、

成分	量(部)
純水	189
SDBS	1.2

を仕込んだ。つぎに、系をチッ素置換しながら70℃に昇温し、純水1部と過硫酸カリウム(KPS)0.02

成分
スチレン (St)
メタクリル酸ブチル (BMA)

からなる混合液を一括添加して、1時間攪拌して重合を完結させて、St-BMA共重合体のラテックスをえた。重合転化率は99%であった。えられたラテックスの固形分含有率は1.0%、平均粒子径0.01μmであった。また、このときの変動係数は38%であった。

成分
純水
SDBS
D4
ビニルジメトキシメチルシラン

つづいて、St-BMA共重合体を含むラテックスを80℃に保ち、系に10%DBSA水溶液2部(固形分)を添加したのち、上記ポリオルガノシロキサン形成成分のエマルジョンを一括で添加した後6時間攪拌を続けたのち、25℃に冷却して20時間放置した。その後、水酸化ナトリウムでpHを6.6にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子(S-2)を含むラテックスをえた。重合転化率、ポリオルガノシロキサン粒子のラ

部からなる水溶液を添加してから、つづいて

量(部)
0.7
1.3

St-BMA共重合体の溶剤不溶分量は0%であった。
【0069】別途、つぎの成分からなる混合物をホモミキサーで10000rpmで5時間攪拌してポリオルガノシロキサン形成成分のエマルジョンを調製した。

【0070】
量(部)
70
0.5
94
4

テックスの平均粒子径およびトルエン不溶分量を測定し、結果を表1に示す。該ポリオルガノシロキサン粒子を含むラテックス中のポリオルガノシロキサン粒子は仕込み量および転化率かポリオルガノシロキサン成分98%およびSt-BMA共重合体成分2%からなる。

【0071】
【表1】

	参考例1	参考例2
ポリオルガノシロキサン粒子	S-1	S-2
ポリオルガノシロキサン成分重合転化率(%)	87	88
平均粒子径(μm)	0.15	0.03
変動係数(%)	35	40
トルエン不溶分量(%)	0	0

(参考例3~7) 攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5口フラスコに、純水300部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(SFS)0.2部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム(EDTA)0.01部、硫酸第一鉄0.0025部および表2に示されるポリオルガノシロキサン粒子を仕込み、系を攪拌しながら窒素気流下に60℃まで昇温させた。60℃到達後、表2に示される単量体とラジカル重合開始剤の混合物を、表2に示すように1段階または2段階で4時間かけて滴下添加したのち、60℃で1時間攪拌を続けることによってグラフト共重合体のラテックスをえた。

【0072】つづいて、ラテックスを純水で希釈し、固形分濃度を15%にしたのち、10%塩化カルシウム水

溶液2部(固形分)を添加して、凝固スラリーを得た。凝固凝固スラリーを80℃まで加熱したのち、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させてポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(SG-1~SG-5)の粉体をえた。重合転化率、平均粒子径、グラフト率を表2に示す。

【0073】なお、表2の中のMMAはメタクリル酸メチル、ANはアクリロニトリル(以上、単量体)、CHPはクメンハイドロパーオキシド(ラジカル重合開始剤)、SPは明細書記載の方法で求めた溶解度パラメーターをそれぞれ示す。

【0074】
【表2】

参考例番号		3	4	5	6	7
ポリオルガノシロキサン粒子(部)	S-1	90	60	—	60	35
	S-2	—	—	70	—	—
ビニル系単量体1段目(部)	MMA	10	—	—	40	65
	St	—	22.6	7.5	—	—
	AN	—	7.5	2.6	—	—
	CHP	0.03	0.09	0.03	0.12	0.18
ビニル系単量体2段目(部)	MMA	—	—	20	—	—
	St	—	7.5	—	—	—
	AN	—	2.5	—	—	—
	CHP	—	0.03	0.06	—	—
転化率(%)	1段目	99	98	98	99	99
	2段目	—	99	99	—	—
ビニル系重合体 SP ((cal/cm ²) ^{1/2})		9.25	9.95	9.48	9.25	9.25
グラフト率(%)		10	50	26	49	110
ケイ素含有量(%)		33.3	22.2	25.7	22.2	12.9
グラフト体 No.		SG-1	SG-2	SG-3	SG-4	SG-5

(実施例1～6および比較例1～7)

ポリカーボネート樹脂の難燃化

ポリカーボネート樹脂(PC:出光石油化学株式会社製タフロンA-2200、粘度平均分子量22000)、参考例3～7で得られたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(SG-1～SG-5)、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン:ダイキン工業株式会社製ポリフロンFA-500)および酸化防止剤(AO-30:旭電化株式会社製アデカスタブAO-30、HP-10:旭電化株式会社製アデカスタブHP-10)を用いて表3に示す組成で配合した。

【0075】えられた配合物を2軸押出機(日本製鋼所株式会社製TEX44SS)で280℃にて熔融混練し、ペレットを製造した。えられたペレットをシリンダー温度270℃に設定した株式会社ファナック(FANUC)製のFAS100B射出成形機で1/8インチのアイゾット試験片および1/16インチ難燃性評価用試験片を作成した。えられた試験片を用いて前記評価方法に従って評価した。

【0076】結果を表3に示す。

【0077】

【表3】

実施例番号		1	2	3	4	5	6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
熱可塑性樹脂	PC	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
グラフト共重合体	SG-1	3	3	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	6	—
	SG-2	—	—	3	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—
	SG-3	—	—	—	3	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—
	SG-4	—	—	—	—	3	—	—	—	—	0.5	—	—	—
	SG-5	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	0.5	—	—
酸化防止剤	AO-30	—	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	HP-10	—	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
滴下防止剤	PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ケイ素含有量(%)		1.0	1.0	0.7	0.7	0.7	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1.9	0
難燃性	総燃焼時間(秒)	50	40	45	95	45	70	100	105	90	110	160	60	180
	ドリフトング	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有	無	有
耐衝撃性	(kJ/m ²)	83	83	84	84	83	83	83	83	83	84	83	85	83
成形加工性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○

表3から、ポリカーボネート樹脂、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体、フッ素系樹脂、酸化防止剤を、全組成物中のケイ素含有量が特定量になるように配合することで難燃性—耐衝撃性—成形加工性バランスの優れたポリカーボネート系難燃性樹脂組成物が得られることがわかる。

【0078】(実施例7および比較例8)

ポリカーボネート/ポリエチレンテレフタレート混合樹脂の難燃化

PC、ポリエチレンテレフタレート樹脂(PET:鐘紡株式会社製ベルベットEFG-70)、参考例5で得ら

れたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(SG-3)、PTFEおよび酸化防止剤(AO-30:旭電化株式会社製アデカスタブAO-30)を用いて表4に示す組成で配合した。

【0079】えられた配合物を2軸押出機(日本製鋼所株式会社製TEX44SS)で260℃にて熔融混練し、ペレットを製造した。えられたペレットをシリンダー温度260℃に設定した株式会社ファナック(FANUC)製のFAS100B射出成形機で1/8インチのアイゾット試験片および1/12インチ難燃性評価用試験片を作成した。えられた試験片を用いて前記評価方法

に従って評価した。

【0080】結果を表4に示す。

【0081】

【表4】

実施例番号		7	比較例 8
熱可塑性 樹脂	PC	90	90
	PET	10	10
グラフト 共重合体	SG-2	4	-
酸化防止剤	AO-30	0.5	0.5
滴下防止剤	PTFE	0.5	0.5
ケイ素含有量	(%)	1.0	0
難燃性	総燃焼時間(秒)	60	175
	ドリフト(%)	無	有
耐衝撃性	(kJ/m ²)	60	41
成形加工性		○	○

表4から、ポリカーボネート/ポリエチレンテレフタレート混合樹脂、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体、フッ素系樹脂、酸化防止剤を、全組成物中のケイ素含有量が特定量になるように配合することで難燃性-耐衝撃性-成形加工性バランスの優れたポリカーボネート系難燃性樹脂組成物が得られることがわかる。

【0082】

【発明の効果】本発明により、非ハロゲンで、且つ、非リン系難燃剤を用いて、難燃性-耐衝撃性-成形加工性のバランスに優れたポリカーボネート系難燃性樹脂組成物をうることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

ターマコード(参考)

C 0 8 L 27:12)

F ターム(参考) 4J002 BC054 BD133 BD143 BD153
BG104 BN124 BN154 BN172
CF064 CF074 CG001 EJ016
EJ036 EJ046 EU196 EV046
EV096 EW066 FD076 FD130
FD132 FD133 GQ00 GT00
4J026 AB44 BA04 BA05 BA06 BA25
BA27 BA30 BA31 BA34 BB01
BB03 DA04 DB04 DB12 DB14
DB15 DB16 FA04 GA09